(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-115130

(P2003-115130A)

(43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

(51) Int.Cl.7 識別記号 FΙ テーマコード(参考) G11B 7/24538 G11B 7/24 538R 5D029 522 522P 5D121 7/26

7/26

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-305947(P2001-305947) (71)出願人 000005278 株式会社プリヂストン (22)出願日 平成13年10月2日(2001.10.2) 東京都中央区京橋1丁目10番1号 (72)発明者 北野 秀樹 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社プリデストン内 (72)発明者 小坪 秀史 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社プリデストン内 (74)代理人 100100354 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

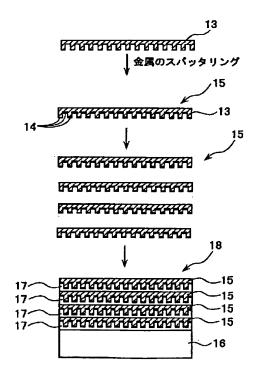
#### (54) 【発明の名称】 光情報記録媒体及びその製造方法

### (57)【要約】

(修正有)

【課題】 多数の信号面を有し且つ厚さの薄い多層型光 情報記録媒体及びその製造方法を提供すること。

表面に記録ピットとしての凹凸を有し、 【解決手段】 さらにその凹凸表面に形成された反射層14を有する光 情報記録基板15を、3枚以上、支持基板16上に、反 射層14が支持体と対向するように接着剤層17を介し て順次積層して、貼り合わせてなる光情報記録媒体18 であって、前記全ての光情報記録基板15,15,15 の、凹凸表面と少なくともその近傍層が、ガラス転移温 度が20℃以下である光重合性官能基を有する反応性ポ リマーを含む光硬化性組成物からなる光硬化性層の硬化 被膜により形成されていることを特徴とする光情報記録 媒体、及びその製造方法。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に記録ピットとしての凹凸を有し、 さらにその凹凸表面に形成された反射層を有する光情報 記録基板3枚以上を、支持基板上に、反射層が支持基板 と対向するように接着剤層を介して順次積層して、貼り 合わせてなる光情報記録媒体であって、

前記全ての光情報記録基板の、少なくとも凹凸表面を含む層が、ガラス転移温度が20℃以下である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなる光硬化性層の硬化被膜により形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 光硬化性層の380~800nmの波長領域の光透過率が70%以上である請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 光硬化性層の硬化収縮率が8%以下である請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 反応性ポリマーが、光重合性官能基を1 ~50モル%含む請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 光重合可能な官能基が、(メタ)アクリロイル基である請求項1又は4に記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 光硬化性組成物が、光重合開始剤を0. 1~10質量%含む請求項1に記載の光情報記録媒体。 【請求項7】 光硬化性層の厚さが5~500μmであ

【請求項/】 光硬化性僧の厚さか5~500μmであ る請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 接着剤層側の支持基板の表面に、記録ピットとしての凹凸を有し、さらにその凹凸表面に形成された反射層を有する請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項9】 表面に記録ピット形成用凹凸を有するスタンパの該凹凸表面に、請求項1~8のいずれかに記載の光硬化性層を有する光硬化性転写シートを、該光硬化性転写層が該凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写層が該凹凸表面に沿って密着されてなる積層体を形成し、次いで該光硬化性転写層に光照射して硬化させ、その後スタンパを除去することにより表面に記録ピットの凹凸面を有する光情報記録基板を製造し、

前記のようにして製造することにより、記録ピットの異なる光情報記録基板を3枚以上用意し、各基板の凹凸表面に反射層を形成した後、全ての光情報記録基板を支持体上に、反射層が支持体と対向するように順次重ね合わせ、接着剤によりこれら貼り合わせることからなる光情報記録媒体の製造方法。

【請求項10】 光硬化性転写シートは光硬化性転写層 を支持体上に設けた構成を有する請求項9に記載の光情 報記録媒体の製造方法。

【請求項11】 接着剤層側の支持基板の表面に、記録 ピットとしての凹凸を有し、さらにその凹凸表面に形成 された反射層を有する請求項9に記載の光情報記録媒体 の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、DVD (Digital Versatile Disc) 等の大容量の文字、音声、動画像等の情報をデジタル信号として記録された、複数の信号ピット形成面を有する光情報記録媒体及びその製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】ディジタル信号として表面にピット形成された記録済み光情報記録媒体として、オーディオ用CD、CD-ROMが広く使用されているが、最近、動画像との記録も可能な両面にピット記録がなされたDVDが、CDの次世代記録媒体として注目され、徐々に使用されるようになってきている。

【0003】両面に記録層を持つDVDには、図4に示すようにそれぞれ片面に信号ビットを形成した2枚の透明樹脂基板1、2の該信号ビット形成面にそれぞれ反射層1a、2aを形成し、これら反射層1a、2aを互いに対面させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して、図5に示すように、それぞれ片面に信号ビットを形成した基板1、2において、一方の基板1の信号ビットを形成した基板1、2において、一方の基板1の信号ビット面に半透明層1bを形成すると共に、他方の基板2の信号ビット面に反射層2aを形成し、これら半透明層1bと反射層2aとを対向させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した片面読み出し方式のものとが知られている。

【0004】両面読み出しDVDの製造は、従来前記信号ピットの凹凸が雄雌反対の凹凸を有するスタンパを用いて、ポリカーボネート樹脂を溶融し、射出成形することにより表面に凹凸を有する透明樹脂基板を作製し、この凹凸表面にアルミニウム等の金属をスパッタリング等により蒸着することによって反射層を形成し、この反射層が形成された透明樹脂基板2枚を反射層を対向させて接着剤で貼り合わせることにより行われていた。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】上記のように、DVDの透明樹脂基板(光情報記録基板)は、スタンパを用いたポリカーボネートの射出成形により得られるが、このような射出成形によるピット形成は、特に厚さが300μm以下の薄い基板の場合には、スタンパからポリカーボネート樹脂へのピット形状の転写の精度が低下するとの問題があることを、本発明者は見出した。

【0006】DVD(DVD-ROM等)は、一方の側から読める信号面は2面までである。今後記録すべき情報量の増大が予測される。しかしながら、上記射出成形による製法では、薄い基板での精度の高いピット形状の転写が困難なため、多層化することにより光情報記録媒体の厚さが大きくなりすぎる。従って、従来の方法には、多層型光情報記録媒体の製造は困難との問題が潜在

している。

【0007】従って、かかる点に鑑みなされた本発明の目的は、多数の信号面を有し且つ厚さの薄い多層型光情報記録媒体を提供することをその目的とする。

【0008】特に片面再生方式で3面以上の信号面を有する多層型光情報記録媒体を提供することをその目的とする。

【0009】また、上記光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とする。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】前記目的は、表面に記録ピットとしての凹凸を有し、さらにその凹凸表面に形成された反射層を有する光情報記録基板3枚以上を、支持基板上に、反射層が支持体と対向するように接着剤層を介して順次積層して、貼り合わせてなる光情報記録媒体であって、前記全ての光情報記録基板の、少なくとも凹凸表面を含む層(即ち凹凸表面とこれに接する近傍層)が、ガラス転移温度が20℃以下である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなる光硬化性層の硬化被膜により形成されていることを特徴とする光情報記録媒体により達成することができる。

【0011】上記反射層は、支持体側に近い方から遠い方にかけて、透過性が増大するように設定されている。即ちレーザにより全ての記録面が読めるように設定される。また光硬化性層は380~800nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。これによりレーザによる信号の読み取りを行った場合に、エラーの無い操作が保証される。

【0012】上記光硬化性層の硬化収縮率が8%以下であることが好ましい。これによりピット形状の変動を最小限に抑えることができる。反応性ポリマーが、光重合性官能基を $1\sim50$  モンが、適当な硬化性、硬化被膜強度を得る上で好ましい。光重合性官能基が、(メタ)アクリロイル基であることが、硬化性の点で好ましい。光硬化性組成物が、光重合開始剤を $0.1\sim10$  質量%含むことが適当な硬化性を得る上で好ましい。光硬化性層の厚さが $5\sim500$   $\mu$  mであることが、作業性の点から好ましい。接着剤層側の支持体の表面に、記録ピットとしての凹凸を有し、さらにその凹凸表面に形成された反射層を有することもできる。

【0013】前記目的は、記録ピットとして表面に凹凸を有するスタンパの該凹凸表面に、前記のいずれかの光硬化性層を有する光硬化性転写シートを、該光硬化性転写層が該凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写層が該凹凸表面に沿って密着されてなる積層体を形成し、次いで該光硬化性転写層に光照射して硬化させ、その後スタンパを除去することにより表面に記録ピットの凹凸面を有する光情報記録基板を製造し、前記のようにして製造することにより、記録ピットの異なる光情報記録基板を3枚以上用意し、各基板の

凹凸表面に反射層を形成した後、全ての光情報記録基板を支持体上に、反射層が支持体と対向するように順次重ね合わせ、接着剤によりこれら貼り合わせることからなる光情報記録媒体の製造方法により解決することができる。

【0014】光情報記録媒体で述べた好ましい態様を、 上記光情報記録媒体の製造方法にも適用することができ ろ

#### [0015]

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【 O O 1 6】本発明の光情報記録媒体に用いられる光情報記録基板は、例えば図 1 に示すように製造することができる。

【 O O 1 7 】本発明の光硬化性層に当たる光硬化性転写シート11と、表面に記録ピットとしての凹凸を有するスタンパ12とを、光硬化性転写シート11と凹凸面とが対向するようにして配置し、重ね合わせ、光硬化性転写シート11と凹凸面が完全に密着するように押圧して光硬化性転写シート11とスタンパ12とからなるの積層体を形成する。その後、シート上からUV(紫外線)を照射して、光硬化性転写シート11を硬化させる。次いでスタンパ12を除去して光情報記録基板13を得る。

【0018】本発明で使用される光硬化性転写シート は、光硬化性層のみからなるか、或いは、支持体とその 上に設けられた光硬化性層とからなるものでもよい。従 って、光硬化性転写シートは、本発明の光情報記録媒体 においては光硬化性層又は支持体と光硬化性層に相当す る。光硬化性層は、スタンパの凹凸表面を押圧により精 確に転写できるように、ガラス転移温度が20℃以下で ある反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなり、さ らに好ましくは再生レーザにより読み取りが可能なよう に380~800 nmの波長領域の光透過率が70%以 上である層である。特に、380~800nmの波長領 域の光透過率が80%以上である層が好ましい。従っ て、この転写シート用いて作製される本発明の光情報記 録媒体は380~420nmの波長のレーザを用いてピ ット信号を再生する方法に有利に使用することができ る。

【0019】本発明では、記録ピットである凹凸形状を、光硬化性転写シート11とスタンパ12を100℃以下の低温で押圧することにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。スタンパ12と、光硬化性転写シート11との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる。また、光硬化性転写シート11の硬化後の層は、スタンパに用いられるニッケルなどの金属との接着力が極めて弱く、光硬化性転写シートをスタンパから容易に剥離することができる。【0020】このような光情報記録基板として、情報

(記録ピット) が異なるものを3枚以上用意する。好ましくは4枚以上用意する。

【OO21】光情報記録基板を用いて、光情報記録媒体を、例えば下記の図2に示すように製造することができる。

【〇〇22】上記で得られた複数の光情報記録基板13の凹凸面に銀合金、金或いはアルミニウムをスパッタリングにより蒸着して銀合金等の反射層14を形成して、反射層付き光情報記録媒体15を得る。例えば、図2においては、銀合金の反射層(低反射率)を有する光情報記録基板を支持基板に最も近い位置となる記録基板とて用い、支持基板から遠ざかるに従い透過率の高いとこうして用意した4枚の光情報記録基板を用いる。こうして用意した4枚の光情報記録基板を、厚さの大き、これらの反射層付き光情報記録基板を、厚さの大きを持基板16上に、これらの反射層付き光情報記録基板15を、反射層と支持体が対向するように、順次接着17を形成して光情報記録媒体18を得る。

【 O O 2 3】上記反射層は、一般に基板毎に金属材料、 或いは膜厚等を適宜変更して、全ての信号面がレーザで 読み取り可能なように設けられる。

【〇〇24】支持基板は、通常、凹凸面を有さないが、有するものであっても良い。凹凸面を有する支持基板、即ち光情報記録基板の場合、一般に厚板であるので、従来の射出成形法で作製しても良いし、本発明の前記光情報記録基板の製造方法により作成しても良い。本発明の光情報記録基板は3〇〇μm以下の薄い基板とすることができるので、支持基板上に多数の光情報記録基板を積層することができ、多数層の凹凸面を有することができることができることができることができることができることができ、多数層の凹凸面を有することができることから、情報量が飛躍的に向上する。支持基板の厚さは、一般に3〇〇~1〇〇〇μmであり、好ましくは4〇〇~8〇〇μmである。

【0025】こうして得られた光情報記録媒体18を2枚、支持基板同士対向させて接着剤を用いて貼り合わせ、両面読み取り可能な信号面を8層有する光情報記録媒体を得ることができる。

【0026】図3に、この両面読み取り可能な信号面を 8層有する光情報記録媒体の一例を示す。19が接着剤 層である。

【〇〇27】接着剤層を形成するための接着剤は、従来のホットメルト系接着剤及び紫外線硬化性樹脂接着剤のいずれも使用することができる。

【〇〇28】本発明の光硬化性層は、ガラス転移温度が 2〇℃以下である光重合性官能基を有する反応性ポリマ 一を含む光硬化性組成物からなるものである。光硬化性 組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性 ポリマー、光重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリ ロイル基)を有する化合物(モノマー及びオリゴマ

一)、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から 構成される。

【〇〇29】光重合性官能基を有する反応性ポリマーと しては、例えばアルキルアクリレート(例、メチルアク リレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 2-エチルヘキシルアクリレート)及び/又はアルキル メタクリレート(例、メチルメタクリレート、エチルメ タクリレート、ブチルメタクリレート、2ーエチルヘキ シルメタクリレート)から得られる単独重合体又は共重 合体(即ちアクリル樹脂)で、且つ、主鎖又は側鎖に光 重合性官能基を有するものを挙げることができる。この ような重合体は、例えば1種以上の(メタ)アクリレー トと、ヒドロキシル基等の官能基を有する(メタ)アク リレート(例、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ ート)とを共重合させ、得られた重合体とイソシアナト アルキル(メタ)アクリレートなどの、重合体の官能基 と反応し且つ光重合性基を有する化合物と反応させるこ とにより得ることができる。

【0030】本発明の上記反応性ポリマーは、光重合性官能基を一般に1~50モル%、特に5~30モル%含むことが好ましい。この光重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基が好ましく、特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

【0031】またこの反応性ポリマーのガラス転移温度は、20℃以下であり、ガラス転移温度を20℃以下とすることにより、得られる光硬化性転写層がスタンパの凹凸面に圧着されたとき、その凹凸面に緊密に追随できる可撓性を示すことができる。特に、ガラス転移温度が15℃~-50℃の範囲にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

【0032】さらに、本発明の反応性ポリマーは、一般に数平均分子量が5000~10000、好ましくは10000~8000であり、また重量平均分子量が一般に5000~10000、好ましくは10000~8000であることが好ましい。

【0033】光重合性官能基を有する化合物の具体例としては、例えば、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2ーエチルへキシルポリエトキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、アクリレート、ジタ)アクリレート、デカロボーン、Nービニルカプロラクタム、2ードロスルモルホリン、Nービニルカプロラクタム、2ードロキシー3ーフェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、マクリンコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポキシジ(メタ)

アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリ コールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメ チロールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ オールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メ タ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メ タ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)ア クリレート、トリス [ (メタ) アクリロキシエチル] イ ソシアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メ タ) アクリレート等の(メタ) アクリレートモノマー 類、ポリオール化合物(例えば、エチレングリコール、 プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1. 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタン ジオール、1、9ーノナンジオール、2ーエチルー2ー ブチルー1.3ープロパンジオール、トリメチロールプ ロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコー ル、ポリプロピレングリコール、1、4-ジメチロール シクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオー ル、ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類、 前記ポリオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン 酸、アジピン酸、水添ダイマ一酸、フタル酸、イソフタ ル酸、テレフタル酸等の多塩基酸又はこれらの酸無水物 類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ポ リオール類と $\varepsilon$ -カプロラクトンとの反応物であるポリ カプロラクトンポリオール類、前記ポリオール類と前 記、多塩基酸又はこれらの酸無水物類の $\varepsilon$ ーカプロラク トンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマ ーポリオール等)と有機ポリイソシアネート(例えば、 トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネー ト、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンー 4. 4'ージイソシアネート、ジシクロペンタニルジイ ソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2. 4, 4'ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネー ト、2、2'-4-トリメチルヘキサメチレンジイソシ アネート等)と水酸基含有(メタ)アクリレート(例え ば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4ーヒドロ キシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシー3 ーフェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、シク ロヘキサンー1、4ージメチロールモノ(メタ)アクリ レート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレー ト、グリセリンジ(メタ)アクリレート等)の反応物で あるポリウレタン(メタ)アクリレート、ビスフェノー ルA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂 等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル 酸の反応物であるビスフェノール型エポキシ(メタ)ア クリレート等の(メタ)アクリレートオリゴマー類等を 挙げることができる。これら光重合性官能基を有する化 合物は1種又は2種以上、混合して使用することができ る。

【0034】光重合開始剤としては、公知のどのような 光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯 蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始 剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1 - ーフェニルプロパンー1ーオン、1ーヒドロキシシクロ ヘキシルフェニルケトン、2ーメチルー1ー(4ー(メ チルチオ)フェニル)ー2ーモルホリノプロパンー1な どのアセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなど のベンゾイン系、ベンゾフェノン、4-フェニルペンゾ フェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェ ノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチ ルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊 なものとしては、メチルフェニルグリオキシレートなど が使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシー2-メチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ーヒドロ キシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチルー1-(4-(メチルチオ) フェニル) -2-モルホリノプロ パンー1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重 合開始剤は、必要に応じて、4ージメチルアミノ安息香 酸のごとき安息香酸系叉は、第3級アミン系などの公知 慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合 で混合して使用することができる。また、光重合開始剤 のみの1種または2種以上の混合で使用することができ る。光硬化性組成物中に、光重合開始剤を一般に〇~2 ○重量%、特に1~10重量%含むことが好ましい。

【0035】光重合開始剤のうち、アセトフェノン系重 合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロロア セトフェノン、4ーtーブチルージクロロアセトフェノ ン、4-t-ブチルートリクロロアセトフェノン、ジエ トキシアセトフェノン、2ーヒドロキシー2ーメチルー 1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロ ピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン -1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒド ロキシー2-メチルプロパンー1-オン、4-(2-ヒ ドロキシエトキシ) -フェニル (2-ヒドロキシー2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェ ニルケトン、2ーメチルー1ー(4ー(メチルチオ)フ ェニル) -2-モルホリノプロパン-1など、ベンゾフ ェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾ イル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4ーフェニ ルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4ーベ ンッゾイルー4'ーメチルジフェニルサルファイド、 3, 3'ージメチルー4ーメトキシベンゾフェノンなど が使用できる。

【0036】アセトフェノン系重合開始剤としては、特に、2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロパンー1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチルー1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1が好ましい。ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベン

ゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチルが好ましい。また、第3級アミン系の光重合促進剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4.4'ージメチルアミノベンゾフェノン、4.4'ージエチルアミノベンゾフェノン、2ージメチルアミノ安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸

(nーブトキシ) エチル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、4ージメチルアミノ安息香酸2ーエチルへキシルなどが使用できる。特に好ましくは、光重合促進剤としては、4ージメチルアミノ安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、4ージメチルアミノ安息香酸2ーエチルヘキシルなどが挙げられる。以上のように、光重合開始剤の成分としては、上記の3成分を組み合わせることにより使用する。

【0037】本発明の光硬化性転写層はガラス転移温度が20℃以下で、透過率70%以上を満たすように光硬化性組成物を設計することが好ましい。このため、上記光重合性官能基を有する化合物及び光重合開始剤に加えて、所望により下記の熱可塑性樹脂及び他の添加剤を添加することが好ましい。

【0038】上記反応性ポリマー:光重合可能な官能基を有する化合物:光重合開始剤の質量比は、一般に、30~100:0~70:0.1~10、特に50~80:20~50:1~10から好ましい。

【0039】他の添加剤として、シランカップリング剤 (接着促進剤) を添加することができる。このシランカ ップリング剤としてはビニルトリエトキシシラン、ビニ ルトリス (βーメトキシエトキシ) シラン、γーメタク リロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセ トキシシラン、ァーグリシドキシプロピルトリメトキシ シラン、ァーグリシドキシプロピルトリエトキシシラ ン、β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルト リメトキシシラン、アークロロプロピルメトキシシラ ン、ビニルトリクロロシラン、ァーメルカプトプロピル トリメトキシシラン、アーアミノプロピルトリエトキシ シラン、Νーβ(アミノエチル)-ィーアミノプロピル トリメトキシシランなどがあり、これらの1種を単独で 又は2種以上を混合して用いることができる。これらシ ランカップリング剤の添加量は、上記反応性ポリマー 1 00重量部に対し通常0.01~5重量部で十分であ

【0040】また同様に接着性を向上させる目的でエポキシ基含有化合物を添加することができる。エポキシ基合有化合物としては、トリグリシジルトリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌレート:ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル:1.6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル:アクリルグリシジルエーテル:2-エチルヘキシルグリシジルエーテル:フェニルグリ

シジルエーテル: フェノールグリシジルエーテル: pーtーブチルフェニルグリシジルエーテル: アジピン酸ジグリシジルエステル: oーフタル酸ジグリシジルエステル: グリシジルメタクリレート: ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基を含有した分子量が数百から数千のオリゴマーや重量平均分子量が数千から数十万のポリマーを添加することによっても同様の効果が得られる。これらエポキシ基含有化合物の添加量は上記反応性ポリマー100重量部に対し0.1~20重量部で十分で、上記エポキシ基含有化合物の少なくとも1種を単独で又は混合して添加することができる。

【0041】さらに他の添加剤として、加工性や貼り合 わせ等の加工性向上の目的で炭化水素樹脂を添加するこ とができる。この場合、添加される炭化水素樹脂は天然 樹脂系、合成樹脂系のいずれでも差支えない。天然樹脂 系ではロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に 用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、 ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体とし てはロジンをそれぞれ水素化、不均一化、重合、エステ ル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペ ン系樹脂では $\alpha$ ーピネン、 $\beta$ ーピネンなどのテルペン系 樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることがで きる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーバ ル、シェラックを用いても差支えない。一方、合成樹脂 系では石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂 が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹 脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石 油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマ ロンインデン樹脂を用いることができる。フェノール系 樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂 を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹 脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

【0042】アクリル樹脂も添加することができる。例えば、アルキルアクリレート(例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート)及び/又はアルキルメタクリレート(例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート)から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができる。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げることができる。特に、光硬化時の反応性や硬化後の耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート(PMMA)が好ましい。

【0043】上記炭化水素樹脂等のポリマーの添加量は 適宜選択されるが、上記反応性ポリマー100重量部に 対して1~20重量部が好ましく、より好ましくは5~ 15重量部である。

【〇〇44】以上の添加剤の他、本発明の光硬化性組成物は紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでいてもよい。また、場合によってはシリカゲル、炭酸カルシウム、シリコン共重合体の微粒子等の添

加剤を少量含んでもよい。

【0045】本発明の光硬化性組成物からなる光硬化性層は、上記反応性ポリマー、光重合性官能基を有する化合物(モノマー及びオリゴマー)及び、所望により他の添加剤とを均一に混合し、押出機、ロール等で混練した後、カレンダー、ロール、Tダイ押出、インフレーション等の製膜法により所定の形状に製膜して用いることができる。支持体を用いる場合は、支持体上に製膜する必要がある。より好ましい本発明の光硬化性接着剤の製膜方法は、各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコーンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により支持体上に塗工し、溶媒を乾燥することにより製膜する方法である。

【0046】なお、製膜に際してはブロッキング防止、支持体或いはスタンパとの圧着時の脱気を容易にするため、エンボス加工を施してもよい。エンボス加工の方法としては公知の手法が採用でき、例えばエンボスロールでの型付け等がある。また、溶液塗工法の場合、離型性を有するエンボスフィルム(紙)上に塗工することにより、そのエンボスを転写することができる。このエンボスの平均粗さ(Ra)は50 $\mu$ m以下、より好ましくは 0.01~50 $\mu$ m、更に好ましくは 0.1~20 $\mu$ m の凸凹を形成することが好ましく、これによりデバイスをの投着面において空気が抜け易く、デバイス表面の複雑な凸凹を埋めることが可能である。0.01 $\mu$ mより小さいと脱気不良を起こし易く、また50 $\mu$ mよりいと仮圧着時に凸凹が残ってしまうこともある。

【0047】また、光硬化性層の厚さは $1\sim1000\mu$ m、特に $5\sim500\mu$ mとすることが好ましい。 $1\mu$ m より薄いと封止性が劣り、透明樹脂基板の凸凹を埋め切れない場合が生じる。一方、 $1000\mu$ mより厚いと記録媒体の厚みが増し、記録媒体の収納、アッセンブリー等に問題が生じるおそれがあり、更に光線透過に影響を与えるおそれもある。

【0048】上記光硬化性層は支持体上に設けられても 良い。

【〇〇49】上記支持体としては、ガラス転移温度が5 〇℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリスチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチ レン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。

【 O O 5 O 】こうして得られる本発明に光硬化性転写シートは、ガラス転移温度が 2 O ℃以下である光硬化性組成物からなり、且つ3 8 0 ~ 8 0 0 n mの波長領域の光透過率が 7 0 %以上である光硬化性転写層を有する。即ち、ガラス転移温度が 2 0 ℃以下とすることにより、光硬化性転写層がスタンパの凹凸面に圧着されたとき、その凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が 1 5 ℃ ~ - 5 0 ℃の範囲にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

【0051】光硬化性転写層は380~800nmの波 長領域の光透過率が70%以上であり、これはレーザに よる読み取り信号の強度低下を防止するためである。さ らに390~410nmの波長領域の光透過率が80% 以上であることが好ましい。

【 O O 5 2 】光硬化性組成物中のオリゴマーには重合性 官能基を 1~5 O モル%有することが好ましい。これにより、得られる光硬化性転写層が、硬化後に形状保持可能な強度得ることができる。光重合開始剤は前記のように O 1~1 O 質量%の範囲が好ましく、これより少ないと硬化速度が遅すぎて、作業性が悪く、多すぎると転写精度が低下する。

【 O O 5 3 】光硬化性転写シートは、膜厚精度を精密に制御したフィルム状で提供することができるため、スタンパとの貼り合わせを容易にかつ精度良く、貼り合わせが可能である。また、この貼り合わせは、圧着ロールや簡易プレスなどの簡便な方法で20~100℃で仮圧着した後、光により常温、O. 1~数十秒で硬化できる上、本接着剤特有の自着力によりその積層体にズレや剥離が起き難いため、光硬化まで自由にハンドリングができるという特徴を有している。

【 O O 5 4 】本発明の光硬化性層を硬化する場合は、光源として紫外~可視領域に発光する多くのものが採用でき、例えば超高圧、高圧、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーク灯、白熱灯、レーザー光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、数十秒~数十分程度である。

【0055】また、硬化促進のために、予め積層体を3 0~80℃に加温し、これに紫外線を照射してもよい。 【0056】得られた本発明の光情報記録基板の凹凸表 面に金属の反射層をスパッタリング等により形成する。 金属としては、アルミニウム、銀、金、これらの合金等 を挙げることができる。2枚の光情報記録基板を使用す る場合は、相互に異なる反射層にする必要があり、成 分、膜厚等変更される。

【0057】支持基板16は、一般に従来の射出成形基 板が用いられる。

【0058】支持基板の材料としては、ポリカーボネー ト、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプ

#### [実施例1]

<光硬化性転写シートの作製> (反応性ポリマーの作製)

#### 配合【

2ーエチルヘキシルメタクリレート メチルメタクリレート 2ーヒドロキシエチルメタクリレート ベンゾフェノン

トルエン

酢酸エチル

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃ に加熱して重合を開始させ、この温度で10時間撹拌 し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得 た。その後、カレンズ MOI(2ーイソシアナトエチ ルメタクリレート;昭和電工(株)製)5質量部を添加

配合川

反応性ポリマー溶液 1 トリシクロデカンジアクリレート 1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

上記配合の混合物を均一に溶解させ、ピュアエースC1 10-70 (厚さ70µm; 帝人 (株) 製) 上に、塗布 し、乾燥厚さ30±2μmの光硬化性層を形成した。こ れにより、厚さ100±2μmの光硬化性転写シートを 得た。

【0063】<反射層付き光情報記録基板【~Ⅳの作製 >光硬化性転写シートを、ピットとしての凹凸面を有す るニッケル製のスタンパのその凹凸面に、シリコーンゴ ム製のローラを用いて2kgの荷重で光硬化性転写シー トを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転 写シート表面に転写した。

【0064】次に、光硬化性転写シート側から、メタル ハライドランプを用いて、積算光量2000mJ/cm 2の条件でUV照射し、転写層を硬化させた。

【〇〇65】積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化 した光硬化性転写シート(光情報記録基板)の凹凸面上 に銀合金をスパッタリングすることにより、金の半透過 反射層(層厚10nm)を形成した。反射層付き光情報

[実施例2]

<光硬化性転写シートの作製> (反応性ポリマーの作製) 配合!

ロピレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリ ル、ポリ塩化ビニルを挙げることができる。

【0059】反射層が設けられた2枚の光情報記録基板 の反射層を対向させ、一方に接着剤を塗布し、その上に 他方を重ね、硬化させる。接着剤がUV硬化性樹脂の場 合はUV照射により、ホットメルト接着剤の場合は、加 熱下に塗布し、冷却することにより得られる。

[0060]

【実施例】

70質量部 20質量部 10質量部

5 質量部

30質量部 30質量部

し、穏やかに撹拌しながら50℃で反応させ、光重合性 基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

【0061】得られた反応性ポリマーは、Tgが0℃で あり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。 [0062]

100質量部

30質量部

1質量部

記録基板【を得た。

【0066】反射層付き光情報記録基板II~IVについて は、異なる凹凸面を有するスタンパを用い、それぞれ反 射層を、IIでは銀合金の半透過反射層(層厚12n m)、IIIでは銀合金の半透過反射層(層厚14n m)、IVではアルミニウムの反射層(層厚18nm)と した以外、前記と同様に光情報記録基板を作製した。 【〇〇67】光情報記録基板IVが支持基板側で、光情報 記録基板Ⅰが支持基板から最も遠い位置におかれる。 【〇〇68】<光情報記録媒体の作製>溶融ポリカーボ ネートを金型に射出して厚さ800μmの支持基板を 得、市販の光硬化性液状接着剤(SD-661、大日本 インキ化学工業(株)製 )をスピンコート法で塗布 し、反射層付き光情報記録基板Ⅳを貼り合わせ、接着剤 を光硬化した。この光情報記録基板野反射層のない表面 に、順次光情報記録基板III、II、Iを同様にして貼り 付けて硬化させ、これによりDVDを得た。

[0069]

nーヘキシルメタクリレート 50質量部 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 50質量部 ベンゾフェノン 5質量部 トルエン 30質量部 酢酸エチル 30質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃ に加熱して重合を開始させ、この温度で10時間撹拌 し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得 た。その後、カレンズ MOI (2-イソシアナトエチ ルメタクリレート;昭和電工(株)製)50質量部を添

配合[]

反応性ポリマー溶液 2

1,6~ヘキサンジオールジメタクリレート

**1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン** 

上記配合の混合物を均一に溶解させ、ピュアエース C 1 10-70 (厚さ70 µm; 帝人 (株) 製) 上に、塗布 し、乾燥厚さ30±2μmの光硬化性転写層を形成し た。これにより、厚さ100±2μmの光硬化性転写シ ートを得た。

【0072】以下のDVDの作製は実施例1と同様にし て行い、これによりDVDを得た。

<光情報記録基板及びDVDの評価>

(1) 光線透過率 (380~800 nmの波長領域) 一方の光情報記録基板を、JIS-K6717に従い3 80~800mmの波長領域の光線透過率を測定した。 70%以上をO、70%未満を×とした。

加し、穏やかに撹拌しながら50℃で反応させ、光重合 性基を有する反応性ポリマーの溶液2を得た。

【0070】得られた反応し高分子は、Tgが5℃であ り、側鎖にメタクリロイル基を50モル%有していた。 [0071]

1 質量部 【0073】(2)光線透過率(380~420nmの 波長領域)

100質量部

10質量部

一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717に従 い380~420nmの波長領域の光線透過率を測定し た。80%以上をO、80%未満を×とした。

【0074】(3)ランド部粗さ

ピットが形成された表面のランド部表面の平滑性を、A FM(原子間力顕微鏡)を用いて評価した。十分に平滑 なものを〇、著しく平滑性に欠けるものを×とした。

【0075】得られた試験結果を表1に示す。

[0076]

#### 表 1

	実施例 1	実施例2
光線透過率(380-800nm)	0	0
光線透過率(380-420nm)	0	0
ランド部粗さ	0	0

# [0077]

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明で使用 される光硬化性転写シートは、光情報記録媒体の基板作 成用スタンパの凹凸面を押圧により簡易に且つ精確に転 写することができる。このため、得られる光情報記録基 板は、基板の厚さが薄くても、スタンパの凹凸面が精確 に転写された信号面を有する。従って、このような基板 を多数使用して作製される本発明の多層型光情報記録媒 体は、基板の厚さが抑えられ、且つ各層とも精確に転写 された信号面を有するものであり、どの層の信号を再生 してもエラーの発生がほとんどないとものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光情報記録媒体を製造する過程を示す 断面図である。

【図2】本発明の光情報記録媒体及びその製造方法を示 す断面図である。

【図3】本発明の光情報記録媒体の別の態様を示す断面 図である。

【図4】従来の光情報記録媒体を示す断面図である。

【図5】従来の光情報記録媒体を示す断面図である。

【符号の説明】

11 光硬化性転写シート

12 スタンパ

13 光情報記録基板

14 反射層

15 反射層付き光情報記録基板

16 支持基板

17、19 接着剤層

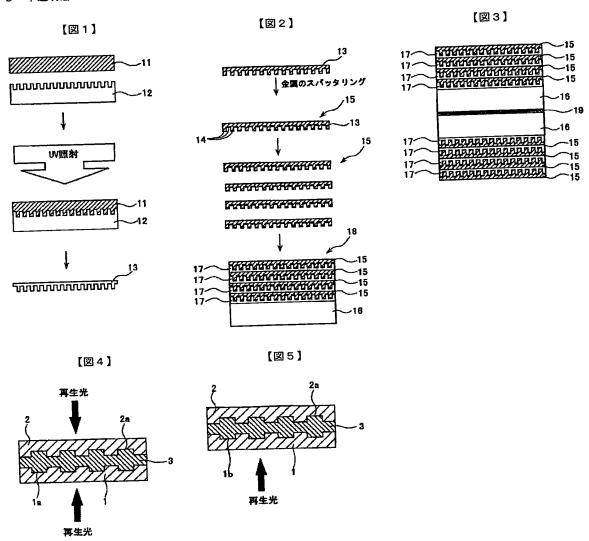
18 光情報記録媒体

1, 2 透明樹脂基板

1 a, 2 a 反射層

3 接着剤層

# 1 b 半透明層



フロントページの続き

(72) 発明者 稲宮 隆人 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会 社ブリヂストン内 F ターム(参考) 5D029 JB13 MA18 RA01 RA07 RA08 RA09 RA50 5D121 AA02 AA05 AA07 DD06 FF01